

# Geruchs- und Korrosionsbekämpfung mit Eisennitrat

Ing. Alexander FRANK

Applied Chemicals HandelsGmbH

**Abstract:** Die Bekämpfung von Geruchs- und in der Folge davon Korrosionsproblemen durch Schwefelwasserstoff kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Es werden der Einsatz von Nitraten und Eisensalzen besprochen und die Vorteile der Verwendung von Eisennitrat aufgezeigt. Die notwendigen Dosierstrategien und Anlagenkomponenten werden besprochen.

**Key Words:** Eisennitrat, Schwefelwasserstoff, Geruch, Korrosion

## 1 Geruch und Korrosion in Kanalsystemen

### 1.1 Entstehung und Auswirkung von Gerüchen

Die in Abwassersystemen auftretenden Gerüche können von Primärenquellen stammen, also z. B. von angeschlossenen Betrieben bzw. Einleitern oder im Kanalsystem selbst entstehen. Die wesentlichen Prozesse der Bildung von Geruchsstoffen im Abwassersystem treten beim aeroben Abbau sowie beim anaeroben Abbau von Inhaltsstoffen auf. Im aeroben Bereich ist die Bildung von Fettsäuren, Aldehyden und Alkoholen zu erwähnen. Im anaeroben Bereich ist im Wesentlichen die Bildung von Schwefelwasserstoff zu erwähnen. Die chemischen und mikrobiologischen Vorgänge, welche zur Bildung von Schwefelwasserstoff führen werden hier als bekannt vorausgesetzt. (Matsche,2003)

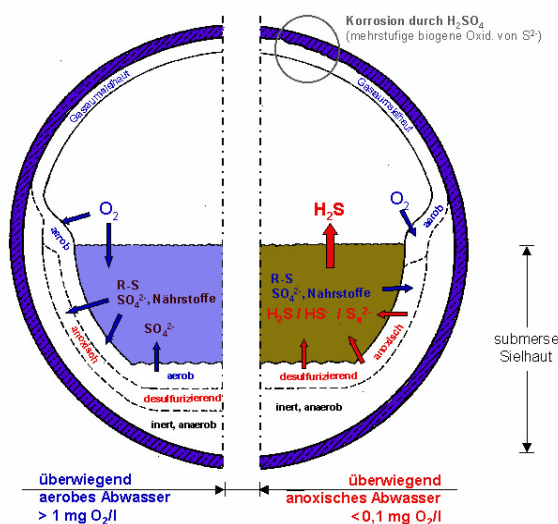
Die Auswirkungen von Geruchsbelastigungen auf den Menschen reichen vom subjektiven Empfinden bis zu objektiv messbaren Beeinträchtigungen. In der Literatur werden unter anderem folgende Auswirkungen beschrieben (Hochstöger,2005):

- Veränderungen der Atem- und Pulsfrequenz
- Appetitlosigkeit, Übelkeit, Brechreiz
- allgemeines Unbehagen
- Kopfschmerzen, Augenirritationen, Schlafstörungen

Diese Beschwerden können bei längerfristiger Einwirkungsdauer zu ernstesten gesundheitlichen Erkrankungen wie zum Beispiel Bluthochdruck führen. Ausdrücklich weise ich an dieser Stelle darauf hin, dass die angeführten Symptome nicht mit den akuten bei einer Schwefelwasserstoffvergiftung zu verwechseln sind! Diese Krankheitsbilder können bei der längerfristigen Einwirkung von nicht direkt als gesundheitsgefährdend eingestuften Konzentrationen von Geruchsstoffen wie zum Beispiel Schwefelwasserstoff auftreten. Diese Kenntnis erscheint wichtig im Hinblick auf die Zielsetzung von Geruchsbekämpfungsmaßnahmen.

## 1.2 Entstehung und Auswirkung von Korrosion

Der wesentliche Mechanismus, der Korrosion auf der Basis von Geruchsemissionen hervorrufen kann, ist die so genannte biogene Schwefelsäure-



Korrosion. Durch die Umwandlung von Schwefelwasserstoff in der Kondenswasserschicht oberhalb des Wasserspiegels durch schwefeloxidierende Bakterien in letztlich Schwefelsäure sinkt der pH Wert bis auf 1 an. Durch Sulfatkorrosion werden in der Folge zementgebundene Werkstoffe wie auch andere Materialien angegriffen. Die Korrosions-geschwindigkeit für Betonwerkstoffe wird je nach

Bedingungen mit bis zu 10 mm pro Jahr angegeben! Die Tabelle 2 (Quelle: Petersen, 2001) zeigt die Abhängigkeit von Sanierungsmaßnahmen zum erreichten pH Wert im Kondenswasser an.

Tabelle 2: Sanierungsmassnahmen nach Petersen:

pH Wert im Kondenswasser	Angriffsgrad	Sanierung erforderlich nach
pH 13-8	keiner	
pH 7-6	schwach	ca. 80 Jahre
pH 3-5	mittel	ca. 40 Jahre
pH 2-0	stark	ca. 5 Jahre

Ein für die Bildung von freiem, gasförmigem  $H_2S$  weiterer wichtiger Effekt ist die Abhängigkeit des Dissoziationsgleichgewichts vom pH Wert im Medium. Je höher der pH Wert ist, desto geringer ist der Anteil an  $H_2S$ . Ab etwa H 9,5 liegt praktisch kein Schwefelwasserstoff mehr vor sondern nur  $S^{2-}$ , bei pH 7 beträgt der Anteil etwa 50%.

Weiters zu erwähnen ist die nur geringe Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in wässrigen Medien was zu einer sehr leichten Ausstripbarkeit an Stellen mit genügend Turbulenz führt.

## **2 Praktische Vorgangsweise zur Bekämpfung von Geruchs- bzw. Korrosionsproblemen**

### **2.1 Was ist das Ziel? Geruchs- oder Korrosionsbekämpfung?**

Vom Betreiber ist im Vorfeld jeder Bekämpfungsmaßnahme festzulegen, ob eine reine Geruchsbekämpfung oder eine umfassende Korrosionsschutzmaßnahme das Ziel sein soll.

Ist der Korrosionsschutz zum Beispiel durch andere Maßnahmen wie eine säurefeste Beschichtung gegeben, wird eine reine Geruchsbekämpfung ausreichend sein. Dazu ist festzustellen, dass der Geruchsschwellenwert für Schwefelwasserstoff bei etwa 0,002 bis 0,15 ppm gasförmigen  $\text{H}_2\text{S}$  in der Luft liegt. Dieser Wert hängt ab von der Empfindlichkeit der Testperson. Eine Geruchsbelästigung wird ab einer Konzentration von 3 bis 5 ppm festgestellt. Nimmt man eine Verdünnung von 1:10 beim Austritt der Kanalluft an (Quelle: Petersen, 2001), so muss daher ein Wert von etwa 1 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  kurz vor der Austrittsstelle der Kanalabluft als Zielwert angenommen werden. Zu beachten ist hier aber, dass  $\text{H}_2\text{S}$  schwerer als Luft ist und sich über dem Abwasserspiegel wesentlich höhere Konzentrationen ausbilden können. Die Schwefelwasserstoffgehalte im Abwasser selbst können ebenfalls extreme Werte annehmen. Ein geruchsfreier Kanalschacht ist deshalb nicht unbedingt mit einem korrosionsfreien Medium gleichzusetzen.

Wird ein Korrosionsschutz mit Hilfe von chemischen Hilfsmitteln erwünscht, so ist die Messung des gasförmigen Schwefelwasserstoffs nur eine begleitende Kontrollmaßnahme. Das Ziel sollte in diesem Fall eine weitgehende Reduktion von Sulfid im Abwasserstrom sein. Zu beachten ist dabei wiederum der pH Wert und das bereits erwähnte Dissoziationsgleichgewicht.

Die wesentlichen Unterschiede der beiden Zielsetzungen bezogen auf den Einsatz von chemischen Additiven ist die Optimierung der Dosiermengen und unter Umständen eine geänderte Produktwahl. Letztendlich also auch eine Frage der Kosten.

## **2.2 Erfassung des Ist-Zustands und Auswahl der Maßnahmen**

Ist das Ziel klar, erfolgt eine genaue Analyse des Kanalsystems. Dabei geht es vorerst darum, wo eine Behandlung wirken soll. Daraufhin kann festgelegt werden, an welchem Pumpwerk im Vorfeld bzw. an welcher Stelle im Bereich eines Freispiegelkanals die Dosierung von z. B. Eisennitrat sinnvoll erscheint. Für die Auslegung einer Dosierung sind einige Daten zu erheben. Die Kanaldimensionierung sowie die Pumpleistung bestimmen die Aufenthaltszeit und diese geht als eine wesentliche Steuergröße in die Regelung der Dosierung ein. Zur Auslegung wird weiters der CSB Wert benötigt um die organische Belastung abschätzen zu können. Genauer wird darauf nochmals im Kapitel 2.4.

eingegangen, da die Faktoren die die Auslegung bestimmen, auch in die Regelung der laufenden Dosierung einfließen.

Im Vorfeld wird außerdem das gasförmige H<sub>2</sub>S an der vereinbarten Stelle über einen längeren Zeitraum gemessen, um Referenzparameter für den Dosiereinsatz zu haben. Sinnvoll sind auch Sulfidmessungen im Abwasser. Leider sind für diesen Parameter keine praktikablen Onlinesensoren verfügbar. Bei der Durchführung ist auch auf eine exakte Handhabung zu achten. Da der Schwefelwasserstoff leicht ausgestrippt werden kann, ist bei der Bestimmung vorsichtiges Hantieren angebracht (Saracevic E., 2003)

### 2.3 Produktwahl: Warum Eisennitrat?

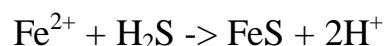
Grundsätzlich gibt es eine Reihe von sinnvollen Produkten, die zur Geruchs- und Korrosionsbekämpfung in Kanalsystemen zur Verfügung stehen. Die Auswahl des am Besten geeigneten Produkts richtet sich nach verschiedenen Kriterien. Wesentlich ist aber, ein Produkt mit bestem Wirkungsspektrum und ausgezeichnetem Preis-Leistungsverhältnis zu wählen. Zur Verfügung stehen:

**Reine Nitrate:** Calcium-, Magnesium-, Natriumnitrat: Diese Produkte stellen den notwendigen Sauerstoff für die Vermeidung anaerober Abbauprozesse als Nitrat zur Verfügung. Bereits als Sulfid eingebrachter Schwefel wird nur bedingt in Schwefel bzw. Sulfat verwandelt. Die wesentliche Reaktion ist die Denitrifikation:



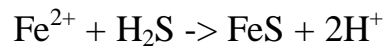
**Eisensalze:** Eisenchloride und Sulfate: Diese Produkte fällen das gebildete Sulfid und sind bei entsprechender Dosierung sofort wirksam. Nachteilig ist, dass eine Neubildung von Schwefelwasserstoff nicht unterbunden wird.

Für zweiwertiges Eisen gilt:



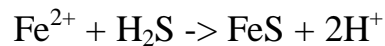
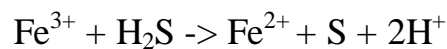
Für dreiwertiges Eisen gilt:





Durch den Verbrauch an Schwefel bei der Reduktion des dreiwertigen Eisens sind Eisen-III-Salze wirksamer als ihre zweiwertige Form.

**Eisennitrat:** Kombiniert die Vorteile von sofortiger Fällung von bereits vorhandenem Sulfid und der Herstellung von anoxischen Verhältnissen durch die Nitratdosierung.



Darüber hinaus, stellt Eisennitrat einen Redoxpuffer dar. Hohe Redoxpotentiale inhibieren die Bildung von Schwefelwasserstoff.

Weiters ist anzumerken, dass ein Großteil der Eisendosierung in der Kläranlage vermutlich wieder für die Phosphatfällung zur Verfügung steht.

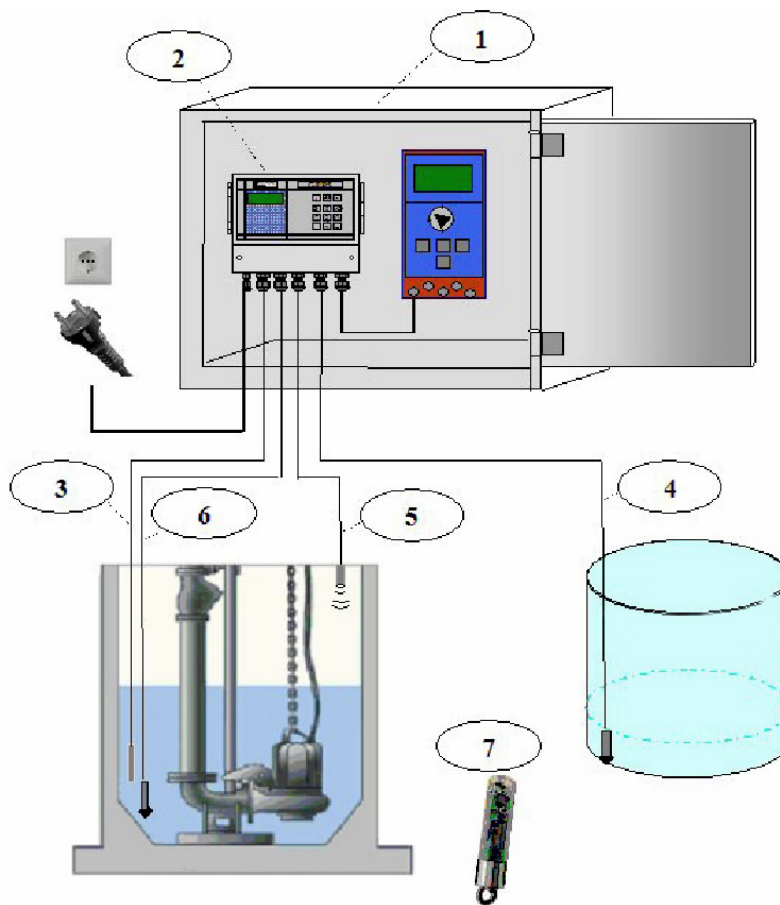
Hinsichtlich der Wirksamkeit ergibt sich aus unserer Erfahrung der folgende Produktvergleich (Tabelle 3), der bezogen auf die selben Randbedingungen spezifische Dosiermengen in Beziehung zueinander setzt:

Produkt	Dosiermenge in g/m <sup>3</sup>
Eisennitrat	100
Kalziumnitrat	200
Eisen II und III Chlorid	150 - 250
Eisen II und III Sulfat	200 – 300
Mischungen	150 – 200

## 2.4 Anlagentechnik und Betrieb

Für die Dosierung der Produkte stehen maßgeschneiderte Anlagen zur Verfügung. Die Auswertung der Messwerte, sowie Optimierung der Dosierung erfolgt über

das Internet. Eine typische Anlagenkonstellation ist in Abbildung 4 ersichtlich:



1 Dosierschrank mit Pumpe und 2 Steuereinheit mit GMS-Modul

3 Temperaturmessung

4 Niveaumessung Produkt

5 & 6 Niveaumessung Pumpenschacht

7 H<sub>2</sub>S Messgerät

Das H<sub>2</sub>S Messgerät wird am Zielschacht angebracht und dient der laufenden Kontrolle der Wirksamkeit der Dosierung. Die Daten werden ebenfalls per Internet erfasst und stehen zur Auswertung zur Verfügung. Sehr wesentlich ist die Temperaturmessung, da die Bildung von Schwefelwasserstoff in einem exponentiellen Verhältnis zur Mediumtemperatur steht und die Dosierung entsprechend angepasst werden muss. Die Dosierstrategie besteht üblicherweise aus einer kontinuierlichen Grunddosierung, um das Abwasser im Pumpensumpf nicht anfaulen zu lassen und einer diskontinuierlichen Dosiermenge, die während des Pumpvorgangs zugegeben wird, um auch die Pumpleitung ausreichend zu dotieren.

Zusammenfassend seien hier nochmals die wesentlichen Parameter die die Dosierung steuern aufgezählt:

- **Kanaldimensionierung und Pumpenleistung:** Diese Faktoren bestimmen wesentlich die Aufenthaltszeiten und somit das Potential zur Bildung von Schwefelwasserstoff.
- **Tagesgangkennlinie:** Aufgrund der Zulaufmengen, sowie der tageszeitlich unterschiedlichen organischen Belastung, welche über den CSB grob erfasst wird, ergibt sich eine Kennlinie. Diese wird in einem 24 Stunden Raster erfasst und zur Berechnung der notwendigen Dosiermenge herangezogen. Beispielhaft kann angeführt werden das eine Verdoppelung der Last eine Verdoppelung der Dosiermenge zur Folge hat.
- **Temperatur:** Die Abwassertemperatur wird gemessen und geht als Wert direkt in die Berechnung mit ein. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und H<sub>2</sub>S-Bildung ist exponential. Die Temperaturmessung dient einerseits dazu, die Dosierung im Winterbetrieb abzustellen bzw. saisonal nachzuregeln. Andererseits werden kurzzeitige wetterbedingte Schwankungen ausgeglichen.
- **Dosierkonzept:** Die Dosierung erfolgt üblicherweise mittels Membranpumpen, wobei die Dosiermenge von der Steuerung berechnet wird. Üblicherweise besteht der Ausgabewert aus zwei Mengenwerten die addiert werden. Ein Wert ist dabei eine konstante Grunddosierung, die das anfallende Abwasser frisch halten soll. Der variable Wert wird anhand der oben skizzierten Parameter berechnet. Diese Dosierung erfolgt nur dann wenn das Abwasser abgepumpt wird und dient der Vermeidung von anaeroben Zuständen in der Druckleitung.
- **Regenwetter:** Selbstverständlich besteht auch die Möglichkeit für Mischsysteme, mit Hilfe eines externen Signals die Dosierung bei Schlechtwetter abzustellen.

### **3 Zusammenfassung und Ausblick**

Das Ziel unserer Bemühungen ist es, die jeweils optimale Behandlung für den spezifischen Anwendungsfall zu verwenden. Es werden deshalb bei unterschiedlichen Anwendungen verschiedene Produkte von uns zum Einsatz gebracht.

Die Anlagen werden von uns für den Kunden maßgeschneidert errichtet und den Bedingungen optimal angepasst. Dies gewährt den notwendigen sparsamen Einsatz von Betriebsmitteln bei gleichzeitiger Sicherheit der Wirksamkeit.

In Vorbereitung sind noch höher konzentrierte Produkte, um die Dosiermengen noch weiter reduzieren zu können. Dies ermöglicht gleichzeitig eine Vereinfachung von Logistik und Handling.

In Zusammenarbeit mit Odotech und der Ecole Polytechnique, Universite de Montreal, können wir nun auch die Überwachung von Anlagen mit Hilfe von elektronischen Nasen und Ausbreitungsmodellierung anbieten. Damit kann in Echtzeit die Geruchsentwicklung in Geruchseinheiten gemessen werden und der Betrieb von geruchssensiblen Anlagen weiter verbessert werden.

### **4 Literatur**

WWW:ATV-DVWK-NORD.DE (2001) Fachartikel Geruchsemissionen aus dem Kanalnetz; DI. Oke Petersen

Matsche N. (2003) Ursachen und Lösungsansätze für Geruchs- und Korrosionsprobleme  
Wr. Mitteilungen, Band 182 Kanalmanagement. Neues Schlagwort oder alte Herausforderung?

<http://www.land-noel.at/service/GS/GS2/Downloads/Geruch.pdf>- Geruch - Medizinische Aspekte Dr. Christian Hochstöger (2005)

Saracevic E., Svardal K., Bertran de Lis F.,(2003) H<sub>2</sub>S-Analytik  
Wr. Mitteilungen, Band 192 Chemie in der Wassergütewirtschaft

**Korrespondenz an:**

Autor: Ing. Alexander Frank

Institution: Applied Chemicals Handels GmbH.

Adresse: Wolfgang Pauligasse 3

1147 Wien, Postfach 2

Tel + 43 664 13 20 727

eMail alexander.frank@acat.com